

Title	Cationic Reactions of Isocyanide(Abstract_要旨)
Author(s)	Takaishi, Naotake
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1971-09-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/213731
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏 名	高 石 尚 武
	たか いし なお たけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 274 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 9 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Cationic Reactions of Isocyanide (イソニトリルのカチオン反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 庄 野 達 哉 教 授 東 村 敏 延

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアルキルイソシアニド、とくに3級アルキルイソシアニド、の酸接触カチオン反応に関して行なった研究の結果をまとめたもので、全体で7章からなっている。

第1章ではルイス酸触媒によるアルキルイソシアニドの反応をしらべている。1級および2級アルキルイソシアニドはルイス酸によって重合され、不溶不融の重合体となるが、3級アルキルイソシアニドは異性化、およびオリゴメリゼーションをうけ、それぞれ、相当するシアニド(異性体)、イミドイルシアニド(異性化をともなう2量体)、および(N-イミドイル)イミドイルシアニド(異性化をともなう3量体)ならびにオリゴマーを生成する。これらの結果を、イミドイルカチオンを中間体とする反応スキームで合理的に説明している。

第2章ではルイス酸触媒(たとえば $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) によるイソシアニドとカルボニル化合物との間の新しい環化付加反応をのべている。アルデヒドの場合、生成物は1:2の環化付加物である2,3-ビス(N-アルキルイミノ)オキセタンおよび2:3の環化付加物である2,5,6-トリス(N-アルキルイミノ)-1,4-ジオキサシクロヘプタンの2種類で、これらが好収率で得られている。そして、これらの反応がイミノオキシラン中間体を経て進行するとして説明している。即ち、ビス(N-アルキルイミノ)(オキセタンはイミノオキシランとイソシアニドとの2次的な反応で生じ、トリス(N-アルキルイミノ)-1,4-ジオキサシクロヘプタンはオキセタン生成物とイミノオキシランとの2次的な反応で生ずる。

カルボニル化合物として、ケトンを用いた場合には、ビス(N-アルキルイミノ)オキセタンのみが高収率で生成する。

第3章では、前章で得られた2,3-ビス(N-アルキルイミノ)オキセタンの熱転位反応をしらべている。反応のコースはイミノ基窒素原子につくアルキル基の性質によってことなる。2級アルキルイミノ基の場合には、 200°C で熱転位反応がおこり、相当する3-イミダゾリン-5-オンとなる。一方、3級アルキルイミノ基のオキセタンは比較的安定で、その転位はより高温を必要とし、転位生成物は3-アルキルアミノ

-2-アルキルイミノシクロブタノンである。

第4章においては、ルイス酸触媒によるイソシアニドとシッフ塩基との新しい反応がのべられている。1:2の環化付加物であるイミダゾリジン誘導体が高収率で生成する。新しいイミダゾリジン環の合成法として有用である。

第5章はイソシアニドとオキセタンとのカチオン反応に関するものである。4員環エーテルのオキセタンと *t*-ブチルイソシアニドとは $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 触媒により反応し、1:1の環化付加物である 2-*t*-ブチルイミノテトラヒドロフランを生成する。オキセタンの若干の置換体を用いた反応の結果から、SN 2 型の反応機構が示されている。

第6章はイソシアニドとイソブチレンオキシドとのカチオン反応を取扱っている。両者は $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ などの触媒の存在下に反応し、2:1の環化生成物である 2,3-ビス(N-アルキルイミノ)テトラヒドロフラン誘導体を生成する。前章の4員環エーテルとのカチオン反応との関連性をも考慮して、イミドイルカチオンを中間体とする反応スキームを提案している。

第7章は3級アルキルイソシアニドをテロゲンとするビニルモノマーのカチオンテロメリゼーションをしらべたものである。 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を触媒とするビニルエーテルのテロメリゼーションでは、イソシアニドからの3級アルキル基とシアノ基を末端にもつテロマーが単離された。また、*t*-ブチルイソシアニドを α -メチルスチレンや4,5-ジヒドロピランとカチオン反応させた場合には1:1のテロマーが生成する。

以上、本研究において、ルイス酸触媒によるアルキルイソシアニドのいくつかの新しいカチオン反応が見出されている。

それらは共通してイミドイルカチオン中間体を経て進行するものである。

論文審査の結果の要旨

イソシアニド(イソニトリル)は特異な電子構造をもつ興味ある化合物である。プロトン酸によって引き起こされる反応については古くから知られていたが、本研究は、それまで未知であったルイス酸触媒による反応をしらべ、いくつかの新しい反応を見出したものである。おもな成果はつぎのとおりである。

(1) 3級アルキルイソシアニドはルイス酸によって異性化およびオリゴメリゼーションをおこす。異性化により、相当する3級アルキルシアニドが生じ、又、異性化をとまう2量化によりイミドイルシアニドが生成し、さらに異性化をとまう3量化により、(N-イミドイル)イミドイルシアニドが生成する。これらの反応はイミドイルカチオンを中間体とするスキームで統一的に説明されている。

(2) ルイス酸(たとえば $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) 触媒により、イソシアニドとカルボニル化合物とは -78°C のような低温でも容易に反応し、環化付加体を生成する。アルデヒドの場合は4員環の1:2環化付加体である 2,3-ビス(N-アルキルイミノ)オキセタンおよび7員環の2:3環化付加体である 2,5,6-トリス(N-アルキルイミノ)-1,4-ジオキサシクロヘプタンが好収率で生成する。カルボニル化合物としてケトンを用いた場合はビス(N-アルキルイミノ)オキセタンのみが高収率で生成する。これらの反応はイミノオキシラン中間体を経て進行するものと説明されている。

(3) ルイス酸触媒によるイソシアニドとシッフ塩基との反応により、1:2の環化付加物であるイミダゾ

リジン誘導体が高収率で生成する。

(4) 3級アルキルイソシアニドは $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 触媒により 4 員環エーテルのオキセタンと $\text{SN}2$ 機構で反応し、1:1 環化付加物である 2-N-アルキルイミノテトラヒドロフランをあたえる。

(5) アルキルイソシアニドは $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ の存在下 -78°C でイソブチレンオキシドと円滑に反応し、2,3-ビス (N-アルキルイミノ) テトラヒドロフラン誘導体を生成する。

(6) 3級アルキルイソシアニドをテロージェンとするビニルエーテルのカチオンテロメリゼーションによって、イソシアニドからの 3 級アルキル基とシアノ基を末端とするテロマーが生成する。また、3 級アルキルイソシアニドと α -メチルスチレンや 4,5-ジヒドロピランとのカチオン反応で、1:1 のテロマーが生成する。

このほか、2,3-ビス (N-アルキルイミノ) オキセタンの熱転位について新しい知見が得られている。

以上、要するに本論文は今までにほとんど知られていなかったイソシアニドのルイス酸触媒反応の新領域を開拓したものである。新しい反応を詳細に解析し、また、合成目的に有効な反応をいくつか見出し、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。